요 약 문

Ⅰ. 연구개요

비소 제거 방법으로는 일반적으로 산화, 공침, 흡착, 석회처리, 이온교환, 막처리 등이 있으며, 소규모 처리시설에서는 이온교환, 흡착기술, 막여과법이 비소 제거에 적합하다. 이온교환 및 막여과법의 경우 설치 및 운영비가 상대적으로 높기 때문에 수질에 크게 영향을 받지 않는 흡착이나 침전 처리 기술이 비소 오염 지하수에 많이 적용되고 있다. 이에 따라 비소처리시설이 계속 증가되면서 비소 흡착 처리시설 또한 계속 증가되고 있으며, 이에 따른 비소 여재 수입량 또한 계속해서 증가하고 있는 실정이다.

이에 따라 비소를 흡착 제거하기 위한 흡착소재로써 티타니아를 이용한 중공사 형태의 흡착제를 개발하였으며, 제조된 소재의 균질화 및 성능의 극대화를 위한 연구를 수행하였다. 또한 제조된 소재를 실제 비소 흡착 처리 현장의 test bed에 적용하여 성능 평가를 수행함으로써, 실 공정 적용성을 확보하기 위한 연구를 수행하였다.

Ⅱ. 연구의 목적 및 필요성

비소는 semi metallic element (As^{0}), arsenate (As^{+5}), arsenite (As^{+3}), Arsine (As^{-3}) 등의 상태로 환경 중에 존재한다. 하지만, 자연수에서는 trivalent arsenite [As(Ⅲ)] pentavalent arsenate [As(Ⅴ)]의 산화음이온 무기물상태로 존재한다. 일반적인 지하수는 혐기성 조건이며 주로 arsenite 종, 호기성조건인 지표수는 arsenate 종으로 주로 존재한다. 이 때 비소종의 상태는 pH에 가장 큰 영향을 받아 변한다. 비소는 산화상태에서는 산성조건인 pH 2이하에서 H_3AsO_4 형태로 존재하며 중성 및 염기성 조건에서는 H_2AsO_4 와 $HAsO_4^{2-}$ 형태로 존재한다. 환원상태에서는 H_3AsO_3로 존재하나 pH 증가에 따라 H_2AsO_3로 전이되며, pH가 12이상인 경우에는 $H_2AsO_3^{2-}$ 형태로 존재한다. 비소의 독성은 비소종에 따라 다른데 arsenite의 독성도가 arsenate보다 약 25~60배 높다. 무기비소를 섭취할 경우 암(skin, lung, urinary bladder) 또는 기타 질병을 발병할 수 있으며, 어린이에게 1 mg/kg 이하로 심한 병을 일으키고, 2 mg/kg으로 죽음에 이르게 할 수 있고, 성인의 경우 더 높은 양에서도 살 수 있지만 120~200 mg 이 치사량이다. 이러한 비소의 강독성 때문에 USEPA는 비소를 known humancarcinogen인 group A로 지정하고 최대 허용 농도를 10 ppb로 정하고 있으며, IARC의 분류에 따르면 인간 발암성과 관련되어 가장 위험한 A급으로 분류되어 있다.

Ⅲ. 연구의 내용 및 범위

연구의 목표는 금속산화물 기반 중공사형 비소흡착제의 균질화 및 성능극대화, 그리고 이의 실 공정 적용성 확보에 있다. 이에 다양한 중공사 제조 조건을 변화하고, 이에 따라 제조된 중공사 담체의 다양한 물리화학적 특성을 분석하였으며, 분석된 물성과 비소 흡착 성능과의 상관성을 분석하여, 중공사 담체의 제조 조건을 최적화하였다. 또한 개발된 중공사 흡착제를 이용하여 경기도 양평군의 실제 비소 흡착 현장에 적용하여, 성능을 평가함으로써 개발된 중공사 담체의 실 공정 적용성을 확인하였다.

❍ 중공사 담체 제조 공정 개선 방안 검토
- 담체 효율 증진을 위한 중공사 담체 제조 공정 개선(교반, 방사, degassing 공정 등)
- 담체 균질화 연구

❍ 중공사 원료 슬러리 배합비 변화를 통한 중공사 담체 형상 최적화 및 기계적 강도 최적화
- NMP, polymer, metallic oxide, PVP 등 슬러리의 배합비 변화
- 우수한 비소 흡착 성능의 담체 형상 최적화를 위한 슬러리 배합비 조건 확립

❍ 응고액 및 중공사 원료 슬러리 방사속도 변화를 통한 미세기공 구조 제어
- 우수한 비소 흡착 효율을 갖는 미세기공 구조 제어를 위한 응고액 및 중공사 원료 슬러리 방사속도 최적화
- 응고액 및 중공사 원료 슬러리 방사속도별 비소 흡착효율 평가

❍ 첨가제 투입을 통한 담체의 표면 전자밀도 제어
- 전기음성도가 큰 물질 첨가를 통한 담체 표면 전자밀도 제어
- 첨가제 투입을 통한 중공사 담체의 비소 흡착률 극대화 추진

❍ 고효율 중공사 담체를 적용한 lab scale 연속흐름형 반응기에서의 비소 흡착 성능 평가
- EBCT 컬럼을 이용한 연속흐름형 반응기 구축
- 담체 성능 평가를 통한, scale up 공정 설계 인자 도출(담체 투입량, 담체 파과점 등)

❍ 경기도 내 실제 현장에서의 test bed 시운전
- 중공사 담체 대량생산을 위한 lab scale 생산 공정 시스템 최적화

- 지하수 내 비소 검출 지역 선정
- 개발된 담체가 적용된 test bed의 운전을 통해 중공사 담체의 실공정 적용성 평가
- 상용흡착제와의 역세척수 성분 비교를 통한 중공사 담체 재생 특성 분석 및 친환경성 평가
- 유입수 내 비소 외 중금속(불소, 아연 등) 포함 여부 확인 후, 배출수 분석을 통한 흡착성능 평가

Ⅳ. 연구결과

❍ 중공사 담체의 원료가 되는 슬러리의 함량을 변화시켜 담체를 제조한 결과, 티타니아 함량 32 wt%, NMP 50 wt%, polymer 함량 17 wt%, PVP 함량 1 wt%의 배합비가 인장강도 및 비소흡착성능 면에서 가장 최적인 것으로 확인하였다.

❍ 중공사 담체의 미세기공은 finger 형태 기공, sponge 형태 기공으로 형태에 따라 크게 두가지로 분류할 수 있으며, 이 중 미세기공을 많이 포함하고 있는 sponge 형태 기공이 많을수록 비소 흡착 성능이 증진되는 것을 확인하였다.

❍ Sponge 형태의 기공은 슬러리 내의 용매와 응고액 간 교환반응속도가 느릴수록 발달된다는 것을 문헌 고찰을 통해 확인하였으며, 이를 실험을 통해 확인한 결과 슬러리의 방사속도는 증가할수록, 내부응고액의 유속은 감소할수록 교환반응이 늦어진다는 것이 나타났고, 외부응고액의 경우 물과 EtOH을 혼합할 때 sponge 형태 기공이 발달되는 것이 관찰되었다.

❍ 담체 표면 전자밀도 제어를 위해 전기음성도 차이가 큰 첨가제를 투입하여 비소 흡착 성능을 증진시키고자 하였다. 이에 기존 TiO_2 에 황산이온을 격자 내에 투입하여 산점을 증진시켰으며, 이에 따라 비소 흡착 성능이 증가하는 것을 확인하였다. 중공사의 경우 슬러리에 titania와 다른 금속/금속산화물 물질을 투입하여 전자밀도를 제어하였다. 산점은 증진되었으나 비소 흡착 성능은 큰 변화가 나타나지 않았으며, 이에 따라 powder 형태의 경우 산점이 비소 흡착에 지대한 영향을 미치는 것으로 보이나, 중공사형 흡착제의 경우 산점보다는 표면 기공 특성 및 이에 따른 비표면적이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.

❍ BET 측정 결과, average pore size가 감소하여 미세기공이 발달할수록 비표면적이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 거대한 기공을 많이 포함하는 finger

형태의 기공보다, 미세기공을 많이 포함하는 sponge 형태 기공이 증가할수록 평균 기공 크기가 감소하게 되고, 이에 따라 비표면적은 증가하는 것으로 판단된다. 또한 전반적으로 비표면적이 클수록 비소 흡착 성능은 증진되는 것으로 확인되었으며, 이는 sponge 형태 기공이 증가할수록 비소 흡착성능이 증가한다는 상기 결과와 부합한다.

❍ 담체 표면 전하특성과 비소 흡착 성능과의 비교결과 흡착제의 등전점과 흡착 성능과의 상관성이 확인되지 않았으며, 이에 의해 비소의 흡착 반응은 정전기적 인력과 같은 물리적인 반응보다는 화학적인 반응이 우세하다고 판단되었다.

❍ 본 연구에서 제조된 중공사 흡착제의 XRD 분석 결과, 티타니아 분말과 매우 유사한 결정구조를 나타내는 것을 확인하였다. 이에 티타니아의 광촉매 특성을 이용하기 위해 UV를 조사하여 비소 흡착 반응을 수행한 결과, 동일한 초기 농도, 반응시간 조건에서 UV를 조사한 조건에서의 흡착제의 성능이 약 3배 이상 증진되는 것을 확인하였으며, 실 공정에서의 적용 가능성 판단을 위해 미량의 염료 유기물(RO 16)을 첨가한 경우에도 비슷한 양상의 결과가 확인되었다. 또한 첨가한 유기물도 광촉매 반응에 의하여 약 60%가량 제거되는 것을 확인하였다.

❍ 제조된 중공사 담체의 성능 극대화를 위하여 그래뉼 형태의 담체로 가공 하였으며, 그 결과 높은 성능이 확인됨을 알 수 있었다. 제조된 중공사 및 그래뉼 담체는 상용 흡착제와는 달리 착색 현상이 관찰되지 않아 시각적인 장점 또한 갖는 것으로 나타났다.

❍ 담체의 재생평가를 수행한 결과, 파과된 담체에 대한 역세척이나 UV 조사가 효과가 없음을 알 수 있었다. 그러나 환경오염물질인 비소를 흡착하여 처리하는 기술은 비소를 농축한다는 의미이고, 농축된 비소를 다시 탈착시키는 것은 농축폐수가 발생된다는 의미이다. 더욱이, 상용 담체도 재생이 불가능한 특성이 동일하므로 재생특성이 본 연구에서 개발된 담체의 성능지표가 되기는 어렵다고 판단된다.

❍ 실공정에의 설계인자를 도출하기 위해, EBCT 컬럼에 흡착제를 적용한 결과 batch 실험에서 우수한 성능을 나타냈던 중공사 담체가 순환류 공정 내에서도 우수한 흡착능력을 나타내었다. 또한 이 결과를 통해 실공정에 적용하기 위한 흡착제의 흡착 효율을 확인하여, 실공정에서의 유입농도 및 유입수량을

고려한 담체 충진량의 계산을 완료하였다.

❍ EBCT column에서의 성능 수행 결과를 바탕으로 granular 형태의 흡착제를 경기도 양평군의 실 지하수 흡착 공정에 적용하여 그 성능을 평가하였다. 현재까지 문제 없이 우수한 성능을 나타내고 있으며, 기존 상용흡착제에서 문제로 지적되던 착색 현상이 발생되지 않음을 확인하여, 우수한 실 공정 적용성을 입증하였다. 제조된 중공사형 흡착제의 실 공정 적용성이 우수하여, 현재 사용되고 있는 담체를 대체하여 상용화하는데 매우 유리할 것으로 판단된다. 지속적으로 현장 공정 운전을 수행하여, 적용성을 입증한 후 향후 수입되고 있는 상용 흡착제를 대체하여 국산화 할 수 있는 기술로 자리매김하고자 .

Ⅴ. 연구결과의 활용계획

- 과제 종료 후 SCI급 논문 2편 투고
- 과제기간 내 국문지 논문 1편 투고 완료
- 지하수 내 중금속 제거 기술 특허 출원 / 등록
- 고효율 비소 흡착 성능을 보유한 중공사형 비소 흡착제 및 이를 적용한 공정 기술 확보
- 기존 고비용 외산기술의 국산화를 통해 관련 업계 선점
- 향후 엔지니어링 기술 확보를 통한 해외수출 가능